(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-88233 (P2002-88233A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	1	識別記号		FΙ			テーマコード(参考)
C08L 6	67/02			C08L	67/02		3 E 0 3 3
B32B 1	15/08	104		B.3.2.B	15/08	104	A 4F071
B 6 5 D	1/09		•	C08J	5/18	CFD	4F100
C 0 8 J	5/18	CFD		B 6 5 D	1/00	. I	3 4J002
				審査	請求 有	請求項の数8	OL (全 8 頁)
(21)出顯番号		特願2000-276658(P20	00-276658)	(71)出願	ل 000004	1503	
					ユニチ	力株式会社	
(22)出願日		平成12年9月12日(200	0. 9. 12)		兵庫県	尼崎市東本町1丁	「目50番地
				(72)発明	首 乾 由	起子	
•					京都府	宇治市宇治樋ノ原	₹31−3 ユニチカ
						社宇治プラスチッ	
				(72)発明			· > === 41, 1
				(, 5)) 5 9 3 1		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	引 31 - 3 ユニチカ
						社字治プラスチッ	
				(20) 5 8HB -			/クエ樹門
				(72)発明			
							331 - 3 ユニチカ
					株式会	社宇治プラスチッ	クエ場内
							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、ラミネート金属板およびそれを用いた金属容器

(57)【要約】

【課題】 優れた熱ラミネート性、成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性を有するとともに、成形後の耐衝撃性や耐レトルト性、保味保香性にも優れる金属缶の被覆に好適な金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 融点200~223℃のポリブチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(A)80~40質量%と、融点230~256℃のポリエチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(B)20~60質量%とからなるフィルムであり、エステル交換指数が7以下であることを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点200~223℃のポリブチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(A)80~40質量%と、融点230~256℃のポリエチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(B)20~60質量%とからなるフィルムであり、エステル交換指数が7以下であることを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

• `•

【請求項2】 ポリエステル(A)が70~55質量%、ポリエステル(B)が30~45質量%であることを特徴とする請求項1記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項3】 ポリエステル (B) の融点が246~2 56℃であることを特徴とする請求項1または2記載の 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 ポリエステル(A)の残存指数が40~75%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項5】 非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度が60~100℃の範囲に存在することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項6】 $60\sim100$ ℃での比熱容量が0J/g・℃以上であることを特徴とする請求項 $1\sim5$ のいずれかに記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載の金属板 ラミネート用ポリエステルフィルムを金属板に直接、または接着剤を介して積層してなるフィルムラミネート金 属板。

【請求項8】 請求項7記載のフィルムラミネート金属板を用いて成型された金属容器。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、およびそれを用いたフィルムラミネート金属板および金属容器に関し、特に、金属板にポリエステル樹脂をラミネートして得られるフィルムラミネート金属板を、絞り成形やしごき成形等に使用される材料として有用なポリエステルフィルム、およびそれを用いたフィルムラミネート金属板および金属容器に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より、金属缶の内外面の腐食防止の目的で、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型の塗料が塗布されていた。しかし、溶剤型塗料は塗膜を形成するために高温での加熱が必要であり、その時に多量の溶剤が発生するため、作業の安全性および環境の面からも問題があった。そのため、最近は溶剤を用いない腐食防止法として、熱可塑性樹脂による金属板の被覆が提案され、熱可塑性樹脂の中でも特にポリエステルは加工性、耐熱

性等に優れることから、ポリエステルをベースとした金 属板ラミネート用フィルムの開発が進められている。

【0003】フィルムを金属板に被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶融させて直接金属上に押出す方法や、熱可塑性樹脂フィルムを直接、または接着剤を介して熱圧着する方法がある。中でも、熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法は、樹脂の取扱いが容易で作業性に優れ、かつ、樹脂膜厚の均一性にも優れるために有効な手法とされている。また、接着剤を介した方法では環境面やコストの問題があるために、フィルムを直接熱圧着する方法が有利であり注目されている。

【0004】熱可塑性樹脂フィルムを被覆した金属缶は、鋼板、アルミ板等の金属板(メッキ等の表面処理を施したものを含む)に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした、ラミネート金属板を成形加工して製造される。このような用途に用いられる熱可塑性樹脂フィルムには、イ金属板との熱ラミネート性がよいこと、イ缶の成形性に優れていること、つまり、缶の成形時にフィルムの剥離、亀裂、ピンホール等の発生がないこと、イ缶成形後の印刷、レトルト殺菌処理および長期の保存の際に脆化しないこと、イ内容物の保味保香性に優れること等の数々の特性が同時に要求される。

【0005】このような金属板ラミネート用ポリエステ ルフィルムとしては、熱ラミネート性を付与し、缶の成 形性を向上させる目的で、他の成分を混合したり、共重 合する方法が提案されている。例えば、(イ)ポリエチ レンテレフタレート(PET)に他の成分を共重合した ものが特公平8-19245号公報、特公平8-192 46号公報、特許第2528204号公報等に、また、 (ロ)融点が210~245℃のエチレンテレフタレー トを主たる繰り返し単位とする共重合ポリエステル99 ~60重量%とPBTもしくはその共重合体1~40重 量%を配合したものが、特許第2851468号公報、 特開平5-186612号公報、特開平5-18661 3号公報にそれぞれ開示されている。また、(ハ)融点 が210~245℃のエチレンテレフタレートを主たる 繰り返し単位とする共重合ポリエステル99~50重量 %とPBTもしくはその共重合体1~50重量%を配合 した層を含む多層フィルムにおいて、そのエステル交換 率を3%以上としたもの(特開平10-315412号 公報、特開平11-207909号公報)が開示されて

【0006】しかしながら、(イ)ではPETを共重合化し、低融点化、低結晶化することにより熱ラミネート性と成形性は改良されるものの、缶成形後の熱処理およびレトルト殺菌処理時に脆化し、耐衝撃性が低下するという問題があった。また、(ロ)ではPBT系の樹脂を配合することにより、熱ラミネート性と上記の缶の脆化や耐衝撃性は向上するが、金属との熱ラミネート性や接着性が十分ではなく、特に絞り成形やしごき成形等の高

次加工成形性が十分ではなかった。また、(ハ)では、 PBT系樹脂とPET系樹脂の混合物を使用し、そのエステル交換の程度を一定値以上にすることにより、特に低温での耐衝撃性を改善すること目的とするものであるが、その改善の程度は十分ではなく、また、保香性を向上させるために内容物と接触する側にPET系の共重合ポリエステル層を積層することが必要であった。

. .

【0007】これに対して、本発明者らは、先にPB T、またはこれを主体とするポリエステル(A)90~45質量%と、PET、またはこれを主体とするポリエステル(B)10~55質量%とからなる二軸延伸フィルムを提案している(特開平9-194604号公報、特開平10-110046号公報)。ここに提案されたフィルムは、結晶化度が高く、かつ比較的低温で熱圧着でき、しかも得られたラミネート金属板は加工性に優れている。また、レトルト殺菌処理および長期間の保存後においてもフィルムが脆化せず、耐衝撃性にも優れているが、絞り成形やしごき成形等の高次加工の際に、厳しい変形を伴う加工部分においてフィルムが白化したりミクロクラックが発生する場合があった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属板との熱ラミネート性、缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性に優れ、さらに内容物の保味保香性にも優れたフィルムラミネート金属缶に好適な金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、ラミネート金属板およびそれを用いた金属缶を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、結晶性の異なる2種以上のポリエステル、すなわちPBT主体のポリエステル(A)と、PET主体のポリエステル(B)の特定の配合割合からなるフィルムであって、ポリエステル

(A)とポリエステル(B)のエステル交換反応の程度を特定範囲に調整したポリエステルフィルムを用いることにより、金属との熱ラミネート性、缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等に優れ、さらに耐衝撃性、保味保香性に優れた金属缶を製造することができることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。融点200~223℃のポリブチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(A)80~40質量%と、融点230~256℃のポリエチレンテレフタレート、またはこれを主体とするポリエステル(B)20~60質量%とからなるフィルムであり、エステル交換指数が7以下であることを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明における、PBT主体のポリエステル (A)としてはPBT、およびこれに他の成分を共重合したものであるが、融点は200~223℃であることが必要であり、融点が200℃より低いとフィルムの耐熱性が低下する。共重合PBTを用いる場合には、共重合割合は融点が上記範囲内であればよく、全アルコール成分に対し、1,4ーブタンジオールが80モル%よ満であると、結晶性、特に結晶化速度が低下し、レトルト処理後の耐衝撃性が低下する。

【0012】共重合成分としては、特に限定されない が、酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、2,6ーナ フタレンジカルボン酸、5ーナトリウムスルホイソフタ ル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、 アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイ ン酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、シトラコ ン酸、メサコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のジ カルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、 ε -カプロラク トンや乳酸などが挙げられる。また、アルコール成分と しては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、 1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、 1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノー ル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコー ル、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレング リコール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチ レンオキシド付加体等が挙げられる。さらに、トリメリ ット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロー ルプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3 官能化合物等を少量用いてもよい。これらの共重合成分 は2種以上併用しても良い。

【0013】本発明のフィルムにおける、PET主体のポリエステル(B)としては、PET、およびPETに他の成分を共重合したものを挙げることができるが、融点は230~256℃の範囲であることが必要であり、より好ましくは246~256℃の範囲である。融点が230℃未満であると、結晶性が低下し、レトルト処理後に白化や白斑が発生したり、レトルト処理後の耐衝撃性が低下する。特に、ポリエステル(B)の融点が246℃以上であると、耐熱性、レトルト処理後の耐衝撃性および長期保存後の耐衝撃性が向上する。

【0014】PETに共重合することができる成分としては特に限定されず、ポリエステル(A)と同様の化合物を例示できる。

【0015】本発明のポリエステルフィルムを製造するために用いられる原料ポリエステルの極限粘度は、ポリエステル(A)は0.6~1.6、ポリエステル(B)は0.5~0.9が好ましく、溶融混合した後の極限粘度は0.6~1.0、特に0.75~1.0の範囲が好ましい。 極限粘度が上記範囲未満では、フィルムの実用性能が不足し、特に缶の高次加工時に破断したりクラ

ックが発生することがある。また、極限粘度が上記範囲 を超える場合にはフィルムの生産性が低下し、また、フィルムの金属板への熱ラミネート性が損なわれる。

【0016】原料のポリエステルの重合方法は特に限定されず、例えば、エステル交換法、直接重合法等で重合することができる。エステル交換触媒としては、Mg、Mn、Zn、Ca、Li、Tiの酸化物、酢酸塩等が挙げられる。また、重縮合触媒としては、Sb、Ti、Ge酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられる。重合後のポリエステルは、モノマーやオリゴマー、副生成物のアセトアルデヒドやテトラヒドロフラン等を含有しているため、減圧もしくは不活性ガス流通下、200℃以上の温度で固相重合することが好ましい。

【0017】ポリエステルの重合においては必要に応じ添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することができる。酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等を、熱安定剤としては、例えばベンゾフ系化合物等を、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系の化合物等を挙げることができる。

【0018】本発明においては、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を、(A)/(B)=80~40/20~60(質量%)、好ましくは(A)/(B)=80~45(質量%)、さらに好ましくは(A)/(B)=70~55/30~45(質量%)であることが必要である。ポリエステル(A)が80質量%を超えると、結晶性の高いポリエステル(A)の特性が顕著に発現して、フィルムラミネート金属板の成形性が低下し、また、耐衝撃性も悪くなる。また、ポリエステル(A)が40質量%未満の場合には結晶化速度が低下し、レトルト処理後の物性が低下する。特に、ポリエステル(A)の含有量が55~70質量%の範囲の場合、ラミネート金属板の成形性、耐衝撃性、レトルト処理後の物性のパランスがとれ、好ましい形態である。

【0019】本発明のフィルムは、ポリエステル(A)と(B)のエステル交換指数(測定法は実施例に記載)が7%以下、さらに好ましくは5%以下であることが必要である。エステル交換率が上がり、ポリエステル(A)と(B)の構成成分のランダム化が進行し、特に、エステル交換指数が7%を超えると、ラミネート缶の成形性が低下し、成形時のフィルムの破断やクラックが生じやすくなり、また、レトルト処理後の耐衝撃性も低下する。

【0020】また、本発明のフィルムは、PBTの残存 指数(測定法は実施例に記載)が40~75%であるこ とが好ましい。PBTの残存指数が40%より小さいと 缶の耐食性が低下し、保味保香性が低下する場合があ る。また、75%より大きいとレトルト処理後のフィル ムの密着性が低下し、耐衝撃性が低下することがある。 【0021】エステル交換指数を上記範囲内に調整する方法は特に限定されないが、押出機中でのポリエステル(A)と(B)の溶融温度や、押出機中での滞留時間を調整する等の方法が挙げられる。溶融混合方法は特に限定されず、ブレンドした原料チップを同一の押出機中で混合溶融する方法、また、各々別々の押出機で溶融させた後に混合する方法等が挙げられるが、エステル交換の制御の面からは後者の方法が好ましい。

【0022】本発明のフィルムは、非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度(Tc)が60~100℃、好ましくは、60~90℃の範囲に存在することが好ましい。Tcが100℃を超えると、レトルト殺菌処理の際に脆化しやすく、白斑が生じフィルムの見栄えが悪くなる場合がある。また、Tcが60℃を下回ると、成形温度が高い場合にラミネート金属板の成形性が低下する場合があり、また、内容物の保味保香性も低下する。

【0023】また、本発明のフィルムは、60~100 ℃での比熱容量(Cp)が0J/g・℃以上であることが好ましい。Cpが0J/g・℃未満の場合には、結晶 化開始温度付近での結晶化速度が速くなりすぎて、成形 性が悪化し、絞り成形やしごき成形等の際に白化した り、ピンホールやクラックが発生し易い。ここで、60 ~100℃とは、缶の成形が通常行われる温度範囲である。

【0024】本発明のフィルムの製造方法としては、例えば、ドライブレンドしたポリエステル(A)と(B)をTダイを備えた押出機に供給し、250~280℃の温度で3~15分間溶融混合してシート状に押し出し、このシートを室温以下に温度調節した冷却ドラム上に密着させて冷却し、得られた未延伸シートを必要に応じて縦方向(MD)に1~1.2倍程度の予備延伸を行い、その後、テンターにより50~150℃の温度でMD及び横方向(TD)にそれぞれ2~4倍程度の延伸倍率となるように二軸延伸し、さらに、TDの弛緩率を数%として、80~220℃で数秒間熱処理を施すことによって製造することができる。二軸延伸方法としては、逐次または同時二軸延伸法を用いることができる。

【0025】延伸後の熱処理は、フィルムの寸法安定性を付与するために必要な工程であるが、その方法としては、熱風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法等の公知の方法を用いることができる。このうち、均一に精度良く加熱できることから熱風を吹き付ける方法が最適である。

【0026】フィルム製造時や製缶時の工程通過性をよくするため、シリカ、アルミナ、カオリン等の無機滑剤を少量添加して製膜してフィルム表面にスリップ性を付与することが望ましい。さらに、フィルム外観や印刷性を向上させるため、たとえば、フィルムにシリコーン化合物等を含有させることもできる。また、金属とのラミネート性を向上させたり、強度をさらに高めるために、

フィルム製造中のインラインコーティングもしくはフィルム製造後のポストコーティングにより、接着層等の任意のコーティング層を形成させてもよい。

【0027】本発明のポリエステルフィルムは、鋼板、アルミ等の金属板に熱ラミネートされるが、ラミネートする金属板は、クロム酸処理、リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理等の化成処理や、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミ、砲金、真鍮、その他の各種メッキ処理などを施した鋼板を用いることができる。

【0028】次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例におけるフィルムの原料、および、特性値の測定法は、次の通りである。

【0029】(1)原料

実施例及び比較例において使用した樹脂原料の明細を下 記に示す。

成分(A)

A-1:固相重合を施したPBT、IV1. 08 d I / g、Tm223℃。Ti触媒40ppm含有。

A-2:固相重合を施したPBT、IVO. 94/g、 Tm223℃。Ti触媒100ppm含有。

A-3: 固相重合を施したセパシン酸 (SEA) 5 mo I%共重合 PBT、IVO. 92 d I / g、Tm2 17 ℃。 T i 触媒 4 0 p p m 含有。

A-4:SEA12mol%共重合PBT、IVO.9 5 d l / g、Tm204℃。固相重合を施していない。 Ti触媒40ppm含有

成分(B)

B-1:固相重合を施したPET、IVO. 75 d I / g、Tm255℃、Ge触媒40ppm含有

B-2:固相重合を施したPET、IVO. 64 d I / g、Tm255℃、Sb触媒100ppm含有

B-3:イソフタル酸 (IPA) 5mol%共重合PE T、IVO. 81dl/g、

Tm243℃、固相重合を施していない。Sb触媒10 0ppm含有。

B-4: I P A 1 2 m o I %共重合 P E T 、 I V O . 6 5 d I / g 、 T m 2 2 6 ℃ 、 固相重合を施していない。 S b 触媒 1 0 0 p p m 含有。

なお、ポリエステル樹脂には、平均粒径1. 1 μ mのシリカが0. 1 w t %充填されている。

(2)測定法

A. 極限粘度(IV)

フェノール/四塩化エタンの等重量混合溶媒を用いて、 温度20℃、濃度0.5g/dlで測定した溶液粘度か ら求めた。

B. エステル交換指数 (Ex) および PBT の残存指数 (Ex)

Varian社製、GEMINI2000/300核磁 気共鳴装置(磁場強度7.05T)にて、¹³ C NMR の測定を行った。測定サンプルは、フィルム60~10 $0 mg & CF_3 COOD溶媒0.7 m l に溶解したものを用い、両指数は、エステル交換に起因するピーク(図2)の積分値から、下記式により求めた。$

 $E \times = (Sab + Sba) / (Saa + Sbb + Sab + Sba) \times 100 (%)$

 $Ea=Saa/(Saa+Sbb+Sab+Sba) \times 100$ (%)

C. 融点(Tm)および昇温結晶化ピーク温度(Tc) Perkin Elmer社製DSCを用い、20℃/ minで昇温時の融点および結晶化ピーク温度を測定した。フィルムの測定サンプルは、延伸フィルムを溶融 後、100℃/min以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用いた。

D. 比熱容量(Cp)

Perkin Elmer社製DSCを用い、JISK 7123-1987に準じて測定した。標準物質にはサファイアを使用した。測定サンプルは、延伸フィルムを溶融後、100℃/min以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用いた。

E. 熱ラミネート性

加熱した金属ロールと、シリコンゴムロールとの間に、 試料フィルムと厚みが0.21mmのティンフリースチール板とを里ね合わせて供給し、速度20m/min、線 圧50kgf/cmで加熱接着し、2sec後に氷水中に浸漬し、冷却してラミネート金属板を得た。得られた 積層体から、幅18mmの短冊状の試験片(端部はラミネートせず、ラミネートされた部分がMDに8cm以上 確保されるようにする)をTDに11枚切り出した。次に、この試験片のフィルム面に、JIS Zー1522 に規定された粘着テープを貼り付け、島津製作所社製オートグラフで、10mm/minの速度で180度剥離 試験を行い、その剥離強力を測定することにより、次の 基準にしたがって接着性を評価した。

◎:10枚以上の試験片の剥離強力が300gf以上であるか、または300gf以上でフィルムが破断。

〇:5~9枚の試験片の剥離強力が300gf以上であるか、または300gf以上でフィルムが破断。

Δ:剥離強力が300gf未満の試験片が7枚以上。

F. 成形性

上記Eで得られたラミネート金属板のフィルム側を缶胴内面として500ml相当の2ピース缶の深絞り成形を行った時の状態を観察した。評価は、剥離、破断または白化が目視で認められるものを××、目視では認められないが、硫酸銅水溶液に浸して金属の腐食が認められたものを×、硫酸銅水溶液に浸しても金属の腐食が認められないものを〇とした。

G. 耐レトルト性

上記Eで得られたラミネート金属板を、125℃で30 minレトルト処理後のフィルムの状態を観察した。評価は、明らかな白化または白斑が認められるものを×、 明らかではないが目視で識別可能程度の白化が認められるものをA、目視では変化が認められないものをOとした。

H. 耐衝擊性

上記Eで得られたラミネート金属板10枚を、(イ)125℃で30minレトルト処理後、および、(ロ)125℃で30minレトルト処理後、50℃雰囲気下で1ヶ月保存後、それぞれ、5℃の雰囲気下において、1kgの重り(先端は直径1/2inchの球面)を50cmの高さからフィルム面に落下させたときのフィルムの状態を観察し、次の基準により耐衝撃性を評価した。×:1枚でも剥離または破断が目視で認められたものム:目視では認められず、硫酸銅水溶液に浸して金属の

腐食が認められたものが3枚以上 〇:目視では認められず、硫酸銅水溶液に浸して腐食が

◎:目視では認められず、硫酸鋼水溶液に浸しても10枚全て腐食が認められなかった

1. 保味保香性

認められたものが2枚以下

上記Fで得られた2P500m | 缶胴部を用いて、蒸留水500gを充填し、市販の202径アルミEO蓋を巻き締めてこれを密封し、125℃で30m i nレトルト処理を行った。次に、室温まで十分に冷却した後に、内容物をパネラー50人に試飲してもらい、におい、味覚等が蒸留水と違いがないかを判断してもらい、その結果

を次の基準に従って保味保香性の指標とした。

〇;両者の違いを感知した人数が5人未満。

Δ;両者の違いを感知した人数が5人以上10人未満。

×;両者の違いを感知した人数が10人以上。

【0030】実施例1

• • •

ポリエステル(A-1)55質量部と、(B-1)45 質量部をドライブレンドし、これをTダイを備えた押出 機を用いて、270℃でシート状に溶融押出し(滞留時間は5分)、表面温度18℃の冷却ドラムに密着させて 冷却し、厚さ240 μ mの未延伸シートを得た。得られた未延伸シートの端部をテンター式同時二軸延伸機のクリップに把持し、60℃の予熱ゾーンを走行させた後、温度80℃でMDに3.0倍、TDに3.3倍で同時二軸延伸した。その後、TDの弛緩率を5%として、温度150℃で4秒間の熱処理を施した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25 μ mの二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの各種の特性値を表1、2に示す。

【0031】実施例2~6、比較例1~8

原料樹脂の種類、配合比およびフィルムの製造条件を表 1に示したように変更した以外は、実施例1と同様にし て各種フィルムを得た。得られたフィルムの各種の特性 値を表1、2に示す。

[0032]

【表1】

	* IIIFAA	# 1115/18	配合比 溶融混合条件			フィルム特性						
			A/B (wt%)	押出 程度 (°C)	滞留 時間 (分)	エステル交換指数 (%)	PBT残存指数 (%)	Tc (℃)	Cp (1/g · ℃	Tan (°C)		
実施例1	A-1	B-1	55/45	270	5		53	69	0.4	221/253		
実施例2	A-1	B-I	65/35	275	5	3	63	66	0.3	221/250		
実施例3	A-2	B-2.	55/45	275	5	5	52	70	0.1	220/252		
実施例4	A-2	B-2	45/55	280	5	6	42	72	0.2	220/252		
実施例 5	A-3	B-2	70/30	270	1	<3	66	62	0.1	214/246		
実施例 6	A-1	B - 3	60/40	260	10	4	57	68	0.3	222/240		
比較例1	A-1	B-1	65/35	285	15	15	36	75	-2.0	205		
比較例 2	A-2	B-2	60/40	280	10	9	55	67	0.1	212/239		
比較例3	A-3	B-2	45/55	280	1 8	1	37	69	0.0	210/244		
比較例4	A-2	B-3	35/65	275	1	6	32	73	0.2	219/241		
比較例 5	A-1	B-1	20/80	280	8	5	18	120	1.2	217/254		
比較例 6	A-1	B-2	85/15	275	8	4	83	63	-0.1	222/238		
比較例7	A-1	B-4	40/60	260	8	4	40	72	0.4	223		
比較例8	A-4	B-3	50/50	270	8	3	42	65	0.2	198/240		

[0033]

【表2】

	フィルム製造条件					膜平	熟ラミネート性		成形性	耐御学性		耐冰性	保赎保香
	M)	TD		熱固定温度	(µm)	温度(10)	評価	1	(4)	(घ)	1	性
	温度(°C)	倍率	温度(°C)	倍率	ලා		, ,						
実施例1	80	3.0	80	3.3	150	25	200	. 6	0	9	0	0	0
実準例2	\$0	3.0	80	3.3	150	25	200	0	0	6	©	0	0
実施例3	90	3.0	90	3.3	130	20	200	0	0	6	Ø	0	0
実施例4	80	2,8	80	3.0	150	20	200	0	0	0	0	0	0
実施例 5	80	3.0	80	3.3	150	25	200	۵	0	0	9	0	0
実施例 6	\$0	2.8	80	3.0	130	25	180	0	0	0	0	0	0
比較何 1	80	3.0	80	3.3	150	25	170	•	××	×	×	0	_
比較何2	80	3.0	80	3.3	150	25	200	0	×	Δ	Δ	0	
比較例3	80	3.0	80	3,3	150	25	290	0	0	Δ	×	0	Δ
比較何4	80	3.0	80	3.3	150	20	200	0	0	Δ	×	Δ	×
比較何5	90	3.0	90	3.3	150	20	230	0	×	×	×	Δ	-
比較例 6	80	3,0	80	3.3	150	25	200	0	XX	×	х	0	-
比較例7	80	2.8	80	3.0	130	25	200	6	×	×	×	×	
比較例8	80	3.0	80	3.3	150	25	180	6	×	×	×	Δ	_

【0034】実施例1~6で得られたフィルムは、熱ラミネート性、成形性、耐衝撃性、耐レトルト性、保味保

香性に優れていたが、比較例1~8で得られたフィルムは、上記の全ての性能を満足するものは得られなかっ

た。

[0035]

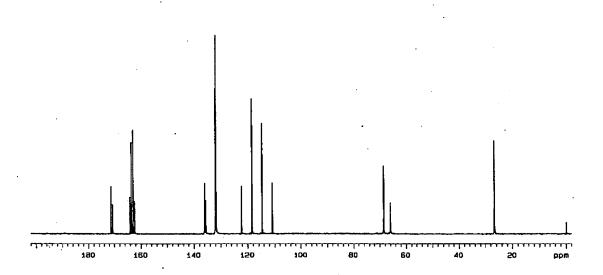
【発明の効果】本発明によれば、優れた熱ラミネート性、成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性を有するとともに、成形後の耐衝撃性や耐レトルト性にも優れた金属缶の被覆に好適な、金属板ラミネート用ポ

リエステルフィルムを提供することができる。

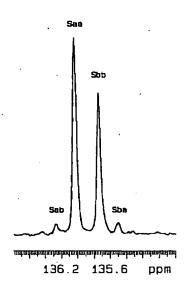
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフィルムのNMRチャートである。 【図2】図1において、エステル交換に起因するピーク (Sab、Sba、Saa、Sbb)の部分を拡大したNMRチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 摩嶋 しげみ

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

Fターム(参考) 3E033 AA06 BA07 BA17 BA18 BB08 CA20 FA01

> 4F071 AA45 AA46 AA80 AA83 AA84 AA87 AF01 AF23 AF58 AH05 BA01 BB06 BB08 BC01 BC02

4F100 AB01B AK41A AK42A AL05A BA02 EH17 EH172 EJ38 EJ382 GB16 JA04A JA12A JL01 YY00A

4J002 CF06X CF07W GG01